

BEST AVAILABLE COPY



This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0031214
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 05월 16일
Date of Application MAY 16, 2003

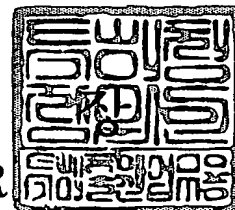
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 05 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.16
【발명의 명칭】	초임계 유체를 이용한 스티렌과 말레이미드 공중합체의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	A METHOD FOR PREPARING STYRENE AND MALEIMIDE COPOLYMER USING SUPER CRITICAL FLUID
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	2001-022342-8
【대리인】	
【성명】	함현경
【대리인코드】	9-1999-000442-3
【포괄위임등록번호】	2002-089286-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이희현
【성명의 영문표기】	LEE, Hee Hyun
【주민등록번호】	700521-1001718
【우편번호】	110-530
【주소】	서울특별시 종로구 혜화동 71-12 혜성빌라 A-2
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김동렬
【성명의 영문표기】	KIM, Dong Ryul
【주민등록번호】	610713-1120316
【우편번호】	305-721
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 109-1102
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

박상현

【성명의 영문표기】

PARK, Sang Hyun

【주민등록번호】

741026-1090112

【우편번호】

305-340

【주소】

대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학 사원기숙사 3-406

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

김성기 (인) 대리인

함현경 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

13 항 525,000 원

【합계】

554,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 초임계 유체를 사용하여 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 이미드화하여 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화 압출 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 종래 방법에 비하여 저온에서 실시 가능하고, 잔류 아민 및 부산물을 제거하기에 용이하여 광학 물성, 열적 특성 및 기계적 물성이 뛰어난 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조할 수 있다.

【색인어】

초임계 유체, 이미드화 반응, 반응 압출, 스티렌과 무수말레인산의 공중합체, 스티렌과 말레이미드의 공중합체

【명세서】

【발명의 명칭】

초임계 유체를 이용한 스티렌과 말레이미드 공중합체의 제조 방법{A METHOD FOR PREPARING STYRENE AND MALEIMIDE COPOLYMER USING SUPER CRITICAL FLUID}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- 구체적으로, 본 발명은 초임계 유체를 이용하여 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 이미드화 시킴으로써 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 내열성, 열안정성 및 가공성을 향상시키기 위해서는 말레이미드 함량을 조절할 수 있어야 하지만, 현재까지 당업계에 알려진 중합 방법으로는 상기 공중합체의 말레이미드의 함량을 조절하기 어렵다.
- <3> 한편, 스티렌과 무수말레인산의 공중합체 중의 무수말레인산 함량은 조절이 가능하기 때문에, 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 무수말레인산을 이미드화하는 방법을 이용하는 경우 말레이미드 함량이 조절된 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조할 수 있다. 당 기술 분야에는 유기용매를 사용하지 않고 이미드화제를 스티렌과 무수말레인산 공중합체에 첨가함으로써 연속적으로 또한 경제적으로 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 이미드화할 수 있는 반응 압출 방법이 알려져 있다.

- <4> 그러나, 종래의 반응 압출 방법은 고온에서 이미드화가 이루어지기 때문에 이미드화 과정에서 고분자의 열분해가 발생하고 생성되는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 광학적 특성이 저하되는 단점이 있다. 또한, 이미드화 반응을 위해 주입하는 이미드화제가 고온의 압출기 내에 기상으로 존재하여 고점도의 스티렌과 무수말레인산의 공중합체와 고르게 섞이기 쉽지 않아 이미드화가 국부적으로 일어나고 이미드화율이 낮은 단점이 있다.
- <5> 일본 특허 출원 공개 평6-56921호에는 제1 공정에서는 무수말레인산 공중합체를 공급하고 고온, 고압의 혼련 영역에서 아민을 주입하여 이미드화하고, 제2 공정에서는 부반응물 및 저분자량 미반응물들을 감압하에 제거하는, 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 압출기내에서의 이미드화 방법이 기재되어 있다. 이 방법으로 제조된 스티렌과 말레이미드의 공중합체는 내열성과 내고온 안정성이 좋으나, 고온에서 제조되기 때문에 착색이 되기 쉽고 이미드화의 역반응이 일어나기 쉽다.
- <6> 유럽 특허 출원 공개 제0 728 767호에서는 상기 일본 특허 출원 공개 평6-56921호의 단점을 보완하기 위해 촉매를 사용함으로써 가공 온도를 낮추어 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 압출기내에서 이미드화하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법에 의하여 생성되는 스티렌과 말레이미드의 공중합체는 촉매를 함유하고 있어 물성을 저해시키는 단점이 있다.
- <7> 버미쉬(Vermeesch) 등은 이축압출기 내에서 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 촉매와 용매 없이 알킬아민만을 압출기에 주입하면서 제 1 공정만으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조한 결과, 알킬기가 증가할수록 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 유리전이 온도가 감소하였고 이로부터 첨가되는 이미드화제에 따라 생성되는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 열적 물성이 좌우될 수 있음을 보인 바 있다[J. Appl. Poly. Sci. 53, 1365 (1994)].

<8> 한편, 초임계 유체는 임계점 부근에서 압력을 조금 변화시키면 기체 상태에서부터 액체 상태에 이르기까지 연속적으로 커다란 물성 변화가 일어나며, 액체와 기체의 성질을 동시에 가지고 있는 유체로서, 최근 초임계 유체의 성질을 이용한 고분자의 중합, 고분자에 관능기 도입, 추출, 블렌딩 등에 관한 기술이 실행되고 있다.

<9> 고분자의 화학적 수정에 초임계 유체 기술을 도입한 예로는 폴리아믹산-노르말-옥타데실 아민염 랑미어-블라짓(Langmuir Blodgett: LB) 필름을 초임계 상태의 이산화탄소를 매체로 하여 아세틱무수화물과 피리딘의 혼합물로 화학적으로 이미드화한 바 있다. 이러한 방법은 기존의 벤젠을 용매로 사용하여 이미드화한 경우보다 반응시간을 훨씬 줄이고 반응기에서 반응물을 쉽게 제거할 수 있는 장점이 있다고 보고되었다[Colloids and Surfaces A. 198-200, 527 (2002)].

<10> 하지만, 상기 초임계 유체 기술은 배치 반응기 내에서 수행한 결과이기 때문에 생산성과 비용면에서 효과적이지 못하다. 현재까지 연속 공정인 압출기내에서 스티렌과 무수말레인산 공중합체의 이미드화 방법에 초임계 상태의 유체를 적용한 사례는 보고되지 않았다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

11> 본 발명자들은 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 이미드화하여 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하는 과정에서, 초임계 상태의 이미드화제, 이미드화제와 초임계 상태의 이산화탄소, 또는 초임계 상태의 이미드화제와 초임계 상태의 이산화탄소를 사용하는 경우, 종래의 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화 반응 압출 방법보다 같은 온도에서 혼련 정도가 감소하고, 이에 의하여 비교적 저온에서도 압출기에 부하가 걸리지 않은 상태에서 압출이 가능하여, 고온 또는 고점도의 혼련에 의하여 발생하는 열에 의한 고분자의 열분해를 방지할 수 있으며, 또한 기상상의 이미드화제는 압출기 배럴안의 윗쪽으로 위치하려고 하므로 고점도의

스티렌과 무수말레인산과 잘 섞이지 않는 반면, 초임계상태의 이미드화제는 스티렌과 무수말레인산의 전반에 걸쳐 혼련이 잘 되어 이미드화가 고르게 잘 일어나고, 점도가 낮으므로 잔류 이미드화제 또는 이산화탄소 및 부산물이 스티렌과 말레이미드의 공중합체내에서 확산속도가 증가하여 제거가 용이하므로, 광학 물성, 열적 특성 및 기계적 물성이 뛰어난 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조할 수 있다는 것을 밝혀냈다. 이러한 발견에 기초하여 본 발명은 초임계 유체를 이용한 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화 압출 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성】

<12> 본 발명은

<13> 1) 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 초임계 상태의 이미드화제와 혼련시키는 단계;
및

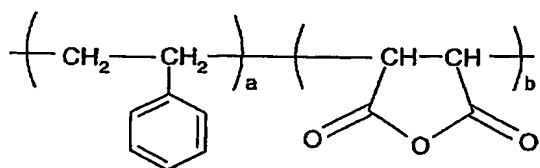
<14> 2) 잔류 아민과 부산물을 제거하는 단계

<15> 를 포함하는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화 압출 방법을 제공한다. 이러한 방법에 의하여 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조할 수 있다.

<16> 본 발명의 방법에서 사용할 수 있는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 구조의 일례는 하기 화학식 1와 같다.

<17> [화학식 1]

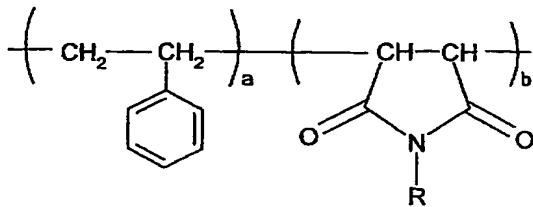
<18>



<19> 본 발명의 방법에 의하여 제조될 수 있는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 구조의 일례는 하기 화학식 2와 같다.

<20> [화학식 2]

<21>



<22> 이미드화제에 따라 초임계 상태가 되는 온도와 압력이 다르고 특히 융점이 높은 이미드화제의 경우에는 초임계 상태를 이루기 어렵다. 따라서, 사용되는 이미드화제만으로 초임계 상태로 만드는 것이 불가능할 경우 또는 반응 후 잔류 아민이 효과적으로 제거되지 않을 경우, 초임계 이산화탄소를 이용할 수 있다. 이미드화제와 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 혼련시 초임계 상태($T_c=31.05^\circ\text{C}$, $P_c=1070.4\text{ psi}$)의 이산화탄소를 함께 혼련시킴으로써 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화가 저점도, 저온도에서 골고루 이루어지도록 하고, 잔류 아민과 부산물이 효과적으로 제거되도록 할 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한

<23> 1) 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 이미드화제 및 초임계 상태의 이산화탄소와 혼련시키는 단계; 및

<24> 2) 잔류 아민과 부산물을 제거하는 단계

<25> 를 포함하는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화 압출 방법을 제공한다.

<26> 또한, 본 발명은

<27> 1) 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 초임계 상태의 이미드화제 및 초임계 상태의 이산화탄소와 혼련시키는 단계; 및

- <28> 2) 잔류 아민과 부산물을 제거하는 단계
- <29> 를 포함하는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화 압출 방법을 제공한다.
- <30> 본 발명의 방법에 있어서, 상기 초임계 상태의 이미드화제는 이미드화제가 초임계 상태가 되는 조건하의 혼련 영역에 이미드화제를 주입함으로써 제조될 수 있다. 또한, 상기 초임계 상태의 이산화탄소도 역시 이산화탄소가 초임계 상태가 되는 조건하의 혼련 영역에 이산화탄소를 주입함으로써 제조될 수 있다.
- <31> 이미드화제는 고압용 시린지 펌프를 이용해 혼련 영역에 주입할 수 있으며, 주입시 압력은 700~2000 psi가 바람직하다. 그리고, 이미드화제의 사용량은 스티렌과 무수말레인산의 공중합체 중 무수말레인산 1몰에 대해 0.8~2몰인 것이 바람직하다. 스크류 조합을 이미드화제가 주입되는 위치에 배치함으로써 초임계 상태의 이미드화제와 원료 공중합체간의 혼련이 잘 일어나도록 할 수 있다.
- <32> 이미드화제만으로 초임계 유체를 형성하지 못하는 경우에는 압출기내에 이산화탄소를 고압용 시린지 펌프로 주입한다. 이 때 주입시 압력은 2000 psi이상 7,000 psi이하인 것이 바람직하며, 이산화탄소의 사용량은 주입되는 스티렌과 무수말레인산 공중합체의 12~30 중량%인 것이 바람직하다. 주입되는 위치의 스크류 조합은 이산화탄소가 초임계 상태의 매체로 작용하도록 하며 원료 공중합체와 이미드화제의 혼련이 잘 일어나도록 할 수 있다.
- <33> 혼련시 온도가 너무 낮아 원료 공중합체의 점도가 너무 높으면 혼련 영역이 이미드화제 또는 이산화탄소가 초임계 상태가 되는 조건이라 할지라도 초임계 상태의 이미드화제 또는 이산화탄소와 원료 공중합체가 혼련되기 어려우므로 이미드화가 골고루 이루어지기 힘들고 이미드화 효율이 저하된다. 한편, 혼련 온도가 너무 높으면 원료 공중합체의 열분해가 일어나고 역

이미드화 반응이 일어나서 이미드화의 효율이 저하된다. 혼련 지역의 온도는 150~320 ℃의 범위인 것이 바람직하다.

<34> 혼련지역의 압력은 이미드화제 또는 이산화탄소가 초임계 상태로 존재할 수 있도록 조절해야 한다. 초임계 상태의 이미드화제를 사용하는 경우 혼련 지역의 압력은 700 psi 이상인 것이 바람직하고, 초임계 상태의 이산화탄소를 사용하는 경우 혼련 지역의 압력은 1100 psi 이상인 것이 바람직하다. 그리고, 혼련 영역에 이산화탄소가 너무 많이 들어가면 부산물을 제거하는 단계에서 잔류 이산화탄소를 완전히 제거하기 힘들기 때문에, 완전히 제거되지 못한 이산화탄소는 압출 스트랜드에 남아 비어있는 공간을 형성할 수 있으므로, 혼련지역의 압력은 2,000 psi 이하인 것이 바람직하다.

<35> 상기 본 발명의 방법에 있어서, 압출기내에서는 수지의 체류시간이 짧기 때문에, 혼련 영역을 거친 후의 온도를 바람직하게는 최고 300 ℃ 이상으로 높임으로써, 이미드화가 일어나지 못하고 아미드 중간 단계로 존재하는 개체들이 빠르고 완전하게 이미드화되도록 유도하는 것이 좋다.

<36> 초임계 유체를 이용한 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 압출기내에서의 이미드화 혼련은 10 rpm 이상 600 rpm 이하의 전단속도로 실시하는 것이 바람직하다. 전단 속도가 너무 낮으면 혼련이 잘 이루어지지 않아 이미드화가 잘 이루어지지 않고 혼련 지역에서의 압력이 충분히 높아지지 않으므로 이미드화제나 이산화탄소가 초임계 상태가 되지 않는다. 전단 속도가 너무 높으면 혼련 지역에서 국소적 전단 발열이 일어나 공중합체의 분자량 저하를 일으킬 수 있고 주입되는 원료들의 압출기내의 체류시간이 짧아져서 이미드화가 충분히 일어날 수 없다.

- <37> 이 발명에 있어서 원료들의 압출기내 체류시간은 30초 이상 10분 이내로 한다. 체류시간이 너무 짧으면 이미드화가 일어나기 힘들고, 체류시간이 너무 길면 고온에서 공중합체가 산화되어 분해됨으로써 분자량이 저하되고 생산효율도 감소된다.
- <38> 이미드화가 일어나는 압출기내의 혼련 영역을 지난 후에는 잔류 아민과 부산물을 제거한다. 이러한 부산물들은 수지의 변색을 유도하고 성형품 표면을 해치게 되기 때문이다. 상기 제거 단계는 감압장치를 통해 수행할 수 있으며, 구체적으로는 감압 장치가 부착된 벤트를 통하여 상기 잔류물 및 부산물을 제거할 수 있다.
- <39> 본 발명의 방법에 있어서, 상기 단계 1) 이후에 탈수 촉매를 첨가하여 저온에서 화학적으로 이미드화를 이루도록 할 수 있다. 그러나, 탈수 촉매를 사용할 경우에는 감압시 이러한 촉매들을 제거해야 하는 단점이 있다. 탈수 촉매로는 무수초산과 트리알킬아민의 혼합물을 사용할 수 있다.
- 40> 본 발명의 방법은 일축 또는 이축 압출기 내에서 수행할 수 있다.
- 41> 상기 단계 1)에서 사용하는 이미드 전구체인 스티렌과 무수말레인산의 공중합체는 5~50 중량%의 무수 말레인산 단량체, 95~50 중량%의 스티렌 단량체를 가지는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체인 것이 바람직하다.
- 42> 압출기내에서 초임계 상태를 이루기 위해서는 용융 상태의 수지가 반응영역 앞뒤에서 이미드화제나 이산화탄소가 새어나가는 것을 막아주는 것이 바람직하다. 이때 상기 이미드 전구체의 분자량이 너무 작으면 수지의 점도가 너무 낮아서 이미드화제나 이산화탄소가 새어나가 버리고, 또한 이미드화가 되더라도 분자량이 너무 낮아 기계적 물성이 나쁘게 된다. 한편, 상기 이미드 전구체의 분자량이 너무 크면 점도가 너무 커서 이미드화제와 잘 섞이기 어렵고 또

한 압출기에 부하가 많이 걸려 가공하기 어렵게 된다. 그리고, 상기 이미드 전구체의 분자량 분포는 생성물의 기계적 물성이 좋도록 적당히 존재하여야 하며, 유리 전이 온도는 광범위한 수지의 응용범위를 고려하여 결정하는 것이 바람직하다. 상기 이미드 전구체인 스티렌과 무수 말레인산의 공중합체는 중량 평균 분자량이 5,000~300,000인 것이 바람직하고, 분자량 분포(중량 평균 분자량/수평균 분자량의 비)가 2.0~4.0인 것이 바람직하며, 유리 전이 온도는 110~160℃인 것이 바람직하다.

- <43> 상기 스티렌과 무수말레인산의 공중합체는 분말, 플레이크 또는 펠렛 상태일 수 있다.
- <44> 상기 단계 1)에서 사용되는 이미드화제는 무수말레인산의 산무수물에 작용하여 이미드 결합으로 바꾸는 화합물로서, 암모니아 또는 1차 아민을 사용할 수 있다. 1차 아민으로는 지방족 1차 아민 또는 방향족기를 가지는 1차 아민이 있다.
- <45> 지방족 1차 아민의 예로서는 메틸아민, 에틸아민, 에텐아민, 알릴아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸 아민, t-부틸 아민, 펜틸 아민, 헥실아민, 2-에틸헥실 아민, 시클로 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸 아민, 노닐 아민, 데실 아민, 도데실 아민, 헥사데실 아민, 스테아릴 아민 등의 C₁~C₁₈의 알킬, 또는 알켄 아민과 메톡시 프로필 아민, 에톡시 프로필 아민, 메톡시 부틸 아민, 에톡시 부틸 아민 등의 (C₁~C₄)알콕시 (C₁~C₄)알킬 아민 등을 들 수 있다.
- <46> 또한, 방향족기를 가지는 1차 아민으로서는 아닐린류, 나프틸 아민류, 벤질 아민류 등을 사용할 수 있다. 예로서는 o-에틸 아닐린, p-에틸 아닐린, m-에틸 아닐린, o-프로필 아닐린, p-프로필 아닐린, m-프로필 아닐린, o-이소프로필 아닐린, p-이소프로필 아닐린, m-이소프로필 아닐린, o-n-부틸 아닐린, p-n-부틸 아닐린, m-n-부틸 아닐린, o-이소부틸 아닐린, p-이소부틸 아닐린, m-이소부틸 아닐린, o-t-부틸 아닐린, p-t-부틸 아닐린, m-t-부틸 아닐린, o-펜틸

아닐린, p-펜틸 아닐린, m-펜틸 아닐린, o-이소펜틸 아닐린, p-이소펜틸 아닐린, m-이소펜틸
 아닐린, o-s-펜틸 아닐린, p-s-펜틸 아닐린, m-s-펜틸 아닐린, o-t-펜틸 아닐린, p-t-펜틸 아
 nil린, m-t-펜틸 아닐린, 2,4-키시리진, 2,6-키시리진, 2,3-키시리진, 2-메틸 4-t-부틸 아닐린,
 2,4-디 t-부틸 아닐린, 2,4,6-트리메틸 아닐린, 2,4,5-트리메틸 아닐린, 2,3,4-트리메틸 아nil
 린, 2,6-디메틸 4-t-부틸 아닐린, 2,4,6-트리 t-부틸 아닐린과 할로젠 아닐린으로서 o-클로로
 아닐린, p-클로로 아닐린, m-클로로 아닐린, o-브로모 아닐린, p-브로모 아닐린, m-브로모 아
 nil린, o-플로오르 아닐린, p-플로오르 아닐린, m-플로오르 아닐린, 2,4-디클로로 아닐린, 2,6-
 디클로로 아닐린, 2,3-디클로로 아닐린, 2,4-디브로모 아닐린, 2,6-디브로모 아닐린, 2,3-디브
 로모 아닐린, 2,4-디플로오르 아닐린, 2,6-디플로오르 아닐린, 2,3-디플로오르 아닐린, 2,4,6-
 트리클로로 아닐린, 2,4,5-트리클로로 아닐린, 2,3,4-트리클로로 아닐린, 2,4,6-트리브로모 아
 nil린, 2,4,5-트리브로모 아닐린, 2,3,4-트리브로모 아닐린, 2,4,6-트리플로오로 아닐린,
 2,4,5-트리플로오르 아닐린, 2,3,4-트리플로오르 아닐린을 사용할 수 있고, 또한 o-톨루이딘,
 p-톨루이딘, m-톨루이딘, 4-니트로-2-톨루이딘, o-메톡시 아닐린, p-메톡시 아닐린, m-메톡시
 아닐린, o-에톡시 아닐린, p-에톡시 아닐린, m-에톡시 아닐린, o-프로폭시 아닐린, p-프로폭시
 아닐린, m-프로폭시 아닐린, 알파 나프틸 아민, 베타 나프틸 아민, o-비페닐 아민, p-비페닐
 아민, m-비페닐 아민, 4-에톡시 아닐린페닐에틸 아민, o-메틸 벤질 아민, p-메틸 벤질 아민,
 m-메틸 벤질 아민, p-클로로 벤질 아민, 디메톡시 페닐 에틸 아민, 글리신, 3-아미노 아세트
 페논, 2-아미노 안트라 퀴논, p-아미노 벤조익산, 2-아미노-4,6-디메틸 피리딘, 3-아미노 프탈
 이미드, 2-아미노 피리미딘, 2-아미노 피리딘, 2-아미노 티아졸, 5-아미노 테트라졸, 알라닌
 등이 사용될 수 있다.

- <47> 하기 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.
- <48> 실시예 1
- <49> 중량 평균 분자량 180,000, 무수말레인산 14 중량%, 분자량 분포 2.5, 유리전이온도 135 °C의 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 동방향 완전 치합형 이축 압출기의 피딩 투입구에 2 kg/h의 속도로 연속 공급하였다. 혼련 구역의 배럴 투입구에 이미드화제로서 이소프로필 아민을 무수말레인산의 1.2 몰비가 되도록 공급하였다. 혼련 지역의 배럴 온도를 220 °C, 배럴내 압력을 800 psi로 하여 이소프로필 아민이 혼련 구역에서 초임계 상태가 되도록 ($T_c = 199\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 659\text{ psi}$) 스크류를 조합하고, 혼련 지역을 통과한 후에는 온도를 300 °C로 높여서 열적 이미드화가 완전히 일어나도록 하고, 감압 장치가 설치된 배럴의 벤트로부터 미반응 이소프로필 아민, 생성된 수분, 그밖의 저분자량의 부산물들을 제거하였다. 스크류의 회전속도는 250 rpm이었다. 용융수지는 노즐로부터 스트랜드화하여 압출하여 수조로 냉각하고 커터로 절단하고 펠릿화하였다. 생성된 스티렌과 말레이미드의 공중합체는 원소 분석으로 정량 분석한 결과 95 %의 이미드화가 이루어졌다. 상기 이미드 공중합체의 물성을 다음과 같이 측정하였다.
- 50> 열분해 온도는 TGA(thermogravimetric Analyzsis)를 이용하여 시료를 10 °C/분으로 질소 분위기 하에서 승온시 시료의 무게가 초기 시료 장착 무게의 90%가 남아 있을 시점의 온도로 측정하였다.
- 51> 인장 강도의 측정은 KS M 3006의 인장 강도 시험법에 따라 1호형 시편을 사출 성형 제작하여 수행하였다. 한 실험당 5개의 시편을 제작하여 측정 후 평균값을 계산하였다.

- <52> IZOD 충격 강도는 ASTM D 256 방법에 따라 측정하였으며, 한 실험당 5개의 시편을 제작하여 측정 후 평균값을 계산하였다.
- <53> 광투과율은 3 mm 두께의 압축 몰딩 시료에 대하여 UV 분광기를 이용하여 630 nm에서 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- <54> 실시예 2
- <55> 중량 평균 분자량 180,000, 무수말레인산 14 중량%, 분자량 분포 2.5, 유리전이온도 135 °C의 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 동방향 완전 치합형 이축 압출기의 피딩 투입구에 2 kg/h의 속도로 연속 공급하였다. 혼련 구역 앞의 배럴 투입구에 이미드화제로서 아닐린을 무수말레인산의 1.2 몰비가 되도록 공급하였다. 혼련 지역의 배럴 온도를 200 °C, 배럴내 압력을 1300 psi가 되도록 스크류를 조합하고 아닐린을 주입하며 동시에 이산화탄소를 혼련 지역의 배럴 주입구에 연속 주입하였다. 한편, 아닐린 주입 펌프의 토출 압력은 1200 psi이고 이산화탄소는 시린지 펌프를 이용하여 4000 psi로 하여 수지의 15 중량%가 되도록 주입하였다. 스크류의 회전 속도는 250 rpm이었다. 혼련 지역을 통과한 후에는 온도를 300 °C로 높여서 열적 이미드화가 가능한 최대로 이루어지게 하고, 감압 장치가 설치된 배럴의 벤트로부터 이산화탄소, 미반응 아닐린, 생성된 수분, 그밖의 저분자량의 부산물들을 제거하였다. 용융수지는 노즐로부터 스트랜드화하여 압출한 후 수조로 냉각하고 커터로 절단하여 펠릿화하였다. 생성된 스티렌과 말레이미드의 공중합체는 원소 분석으로 정량 분석한 결과 96 %의 이미드화가 이루어졌다. 상기 이미드 공중합체의 물성을 표 1에 나타내었다.

- 56> 실시예 3

- <57> 중량 평균 분자량 180,000, 무수말레인산 30 중량%의 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 조건으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하였다. 이미드화율은 95 %이었다. 얻어진 이미드 공중합체의 물성을 표 1에 나타내었다.
- <58> 실시예 4
- <59> 투입되는 이미드화제로서 시클로아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 조건으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하였다. 이미드화율은 97 %이었다. 얻어진 이미드 공중합체의 물성을 표 1에 나타내었다.
- <60> 비교예 1
- <61> 혼련 지역의 스크류 조합을 변경하여 압력을 500 psi이하로 함으로써 이소프렌아민이 혼련 영역에서 초임계 상태가 아닌 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하였다. 이미드화율은 89%이었다.
- <62> 비교예 2
- <63> 초임계 상태의 이산화탄소를 사용하지 않고 혼련 영역의 온도를 240 ℃로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하였다. 이미드화율은 92 %이었다. 얻어진 이미드 공중합체의 물성을 표 1에 나타내었다.
- <64> 비교예 3
- <65> 초임계 상태의 이산화탄소를 이용하지 않고 혼련 영역 온도를 240 ℃로 변경한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 조건으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하였다. 이미드화율은 91 %이었다. 얻어진 이미드 공중합체의 물성을 표 1에 나타내었다.
- <66> 비교예 4

<67> 초임계 상태의 이산화탄소를 이용하지 않고 혼련 영역의 온도를 240 ℃로 변경한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 조건으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하였다. 이미드화율은 90 %이었다. 얻어진 이미드 공중합체의 물성을 표 1에 나타내었다.

<68> 【표 1】

	실시예				비교예			
	1	2	3	4	1	2	3	4
이미드화율 1)	95	96	95	97	89	92	91	90
분자량 ($\times 10^3$) 2)	17.2	17.4	16.9	17.3	17.4	17.2	16.6	17.0
분자량 분포 2)	2.7	2.8	3.0	2.7	2.9	3.1	3.2	3.1
유리전이온도 (℃)	130	155	160	162	126	150	155	156
열분해 온도 (℃) 3)	370	390	397	396	350	377	393	392
인장 강도 (Kg/cm ²)	500	486	480	450	490	483	474	442
IZOD 충격강도 (Kg-cm/cm)	7.9	7.5	7.1	6.5	7.1	6.8	6.3	5.9
광투과율 4)	92	91	89	90	84	82	80	86

1) 적외선 분광 광도계로 측정
 2) 폴리스티렌 표준시료 사용, 겔 침투 크로마토그래피 측정
 3) 시료가 90 % 존재하는 시점의 온도
 4) 3 mm 두께의 압축 몰딩 시료, 630 nm에서 측정

<69> 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 초임계 상태의 이미드화제 또는 이산화탄소를 이용하여 얻은 스티렌과 말레이미드의 공중합체는 비교예에 의하여 제조한 스티렌과 말레이미드의 공중합체에 비해 이미드화율이 향상되었고 광투과율도 향상되는 등 우수한 물성을 나타내었다. 또한, 초임계 상태 유체를 이용하지 않은 경우에는 혼련시 원료 공중합체의 점도가 너무 높아서 원료 공중합체와 이미드화제의 상용성이 좋지 않았고 이미드화가 골고루 일어나지 않았다.

<67> 초임계 상태의 이산화탄소를 이용하지 않고 혼련 영역의 온도를 240 ℃로 변경한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 조건으로 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조하였다. 이미드화율은 90 %이었다. 얻어진 이미드 공중합체의 물성을 표 1에 나타내었다.

<68> 【표 1】

	실시예				비교예			
	1	2	3	4	1	2	3	4
이미드화율 1)	95	96	95	97	89	92	91	90
분자량 ($\times 10^3$) 2)	17.2	17.4	16.9	17.3	17.4	17.2	16.6	17.0
분자량 분포 2)	2.7	2.8	3.0	2.7	2.9	3.1	3.2	3.1
유리전이온도 (℃)	130	155	160	162	126	150	155	156
열분해 온도 (℃) 3)	370	390	397	396	350	377	393	392
인장 강도 (Kg/cm ²)	500	486	480	450	490	483	474	442
IZOD 충격강도 (Kg-cm/cm)	7.9	7.5	7.1	6.5	7.1	6.8	6.3	5.9
광투과율 4)	92	91	89	90	84	82	80	86

1) 적외선 분광 광도계로 측정

2) 폴리스티렌 표준시료 사용, 겔 침투 크로마토그래피 측정

3) 시료가 90 % 존재하는 시점의 온도

4) 3 mm 두께의 압축 물당 시료, 630 nm에서 측정

<69> 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 초임계 상태의 이미드화체 또는 이산화탄소를 이용하여 얻은 스티렌과 말레이미드의 공중합체는 비교예에 의하여 제조한 스티렌과 말레이미드의 공중합체에 비해 이미드화율이 향상되었고 광투과율도 향상되는 등 우수한 물성을 나타내었다. 또한, 초임계 상태 유체를 이용하지 않은 경우에는 혼련시 원료 공중합체의 점도가 너무 높아서 원료 공중합체와 이미드화체의 상용성이 좋지 않았고 이미드화가 골고루 일어나지 않았다.

【발명의 효과】

<70> 본 발명의 초임계 유체를 사용한 스티렌과 무수말레인산의 공중합체의 이미드화 압출 방법은 종래의 스티렌과 무수말레인산 공중합체의 이미드화 반응 압출 방법보다 저온에서 압출이 가능하여 고분자의 열분해를 방지하고 이미드화가 고르게 잘 일어나며, 역이미드화 반응을 방지할 수 있고, 잔류 아민 및 부산물을 제거하기 용이하여 광학 물성, 열적 특성 및 기계적 물성이 뛰어난 스티렌과 말레이미드의 공중합체를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

- i) 스티렌과 무수말레인산 공중합체를 초임계 상태의 이미드화제와 혼련시키는 단계; 및
- ii) 잔류 아민과 부산물을 제거하는 단계

를 포함하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 2】

- i) 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 이미드화제 및 초임계 상태의 이산화탄소와 혼련시키는 단계; 및

- ii) 잔류 아민과 부산물을 제거하는 단계

를 포함하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 3】

- i) 스티렌과 무수말레인산의 공중합체를 초임계 상태의 이미드화제 및 초임계 상태의 이산화탄소와 혼련시키는 단계; 및

- ii) 잔류 아민과 부산물을 제거하는 단계

를 포함하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 i)의 스티렌과 무수말레인산의 공중합체는 5~50 중량%의 무수 말레인산 단량체, 95~50 중량%의 스티렌 단량체를 함유하며, 중량 평균 분자량이 5,000~300,000인 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 이미드화제는 암모니아 또는 1차 아민인 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 단계 i)에서 이미드화제가 초임계 상태로 되는 조건의 혼련 영역에 이미드화제를 주입함으로써 이미드화제가 초임계 상태로 되게 하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 이미드화제를 주입하는 압력을 700 내지 2,000 psi로 하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 8】

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 단계 i)에서 이산화탄소가 초임계 상태로 되는 조건의 혼련 영역에 이산화탄소를 주입함으로써 이산화탄소가 초임계 상태로 되게 하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 이산화탄소를 주입하는 압력을 2,000 psi 이상 7,000 psi이하로 하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 i)에서 사용되는 이미드화제의 양을 스티렌과 무수말레인산의 공중합체 중 무수말레인산 1 몰에 대하여 0.8 내지 2몰로 하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 11】

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 i)에서의 혼련 영역의 압력을 700 psi 내지 2,000 psi 로 하고, 온도를 150 내지 320 ℃로 하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 12】

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 i)이후에 온도를 300 내지 320 ℃로 하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

【청구항 13】

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 ii)을 감압 장치에 의하여 수행하는 스티렌과 말레이미드의 공중합체의 제조 방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.